

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-326434

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
B29C 45/00
B29C 45/14
C08G 61/08
H05K 3/00
// B29K 45:00
B29L 31:34

(21)Application number : 2000-143768

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2000

(72)Inventor : KANDA NAOKI
WAKIZAKA YASUHIRO
SUGAWARA TOMOO

(54) INSULATING BOARD FOR PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method that can obtain an insulating board for a printed-wiring board that contains less halogen by using norbornene- based monomer for stably carrying out ring opening polymerization with high catalytic activity and formation.

SOLUTION: In this method for manufacturing the insulating board for the printed-wiring board, reaction liquid concentrate containing at least the norbornene-based monomer, and a complex where a carbene compound containing a hetero atom is subjected to configuration is put into a formation die for massive polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-326434

(P2001-326434A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 H 4 F 2 0 6
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 J 0 3 2
45/14		45/14	
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	W

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-143768 (P2000-143768)

(22) 出願日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 神田 直樹

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 脇坂 康尋

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線基板用絶縁基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ノルボルネン系モノマーを用いて安定して触媒活性の高い開環重合および成形を行い、ハロゲン含有量の少ないプリント配線基板用絶縁基板が得られる製造方法を提供すること。

【解決手段】 ノルボルネン系モノマーとルテニウムにヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体とを少なくとも含有する反応原液を成形型内に入れて塊状重合させることを特徴とするプリント配線基板用絶縁基板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ノルボルネン系モノマーとルテニウムにヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体とを少なくとも含有する反応原液を成形型内に入れて塊状重合させることを特徴とするプリント配線基板用絶縁基板の製造方法。

【請求項 2】 前記絶縁基板のハロゲン含有量が 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法。

【請求項 3】 前記絶縁基板が、電子素子を収納するための凹部を有する請求項 1 または 2 記載のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法。

【請求項 4】 電子素子が内部に配設してある成形型内に、前記反応原液を入れて塊状重合させることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法。

【請求項 5】 ポリノルボルネン系樹脂からなり、ハロゲン含有量が 100 ppm 以下であるプリント配線基板用絶縁基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の通信機器、電気機器、電子機器などに用いられるプリント配線基板用の絶縁基板およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種工業用に用いられるプリント基板は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂を、紙やガラス布等を含浸、乾燥後、所要枚数を積層し、さらに銅箔を重ねて積層成形してなる積層板を基板としてエッチング等により電気回路を形成してプリント基板を得ていた。しかし、この方法は、含浸、乾燥、積層成形、切断等の製造工程が長く、生産効率が悪いという問題を有していた。また、重合体が極性基を含有するため、誘電率が大きいなど電気特性が不十分であった。こうした問題を克服するために、プリント配線基板の製造や電子・電気部品の樹脂封止において、メタセシス重合触媒を用いてノルボルネン系モノマーを開環重合および成形を同時に行わせる反応射出成形法(RIM)を適用することが提案されている。

【0003】例えば、特開昭 62-52987 号公報には、ノルボルネン系モノマーをモリブデン含有化合物またはタングステン含有化合物とハロゲン化アルキルアルミニウムとからなるメタセシス重合触媒系を用いて重合する反応射出成形してプリント配線基板を製造する方法が記載されている。特開昭 62-105610 号公報には、ノルボルネン系モノマーをモリブデン含有化合物またはタングステン含有化合物とハロゲン化アルキルアルミニウムとからなるメタセシス重合触媒系を用いて反応射出成形することにより、電気・電子部品の樹脂封止す

る方法が開示されている。

【0004】一方、特開平 10-147633 号公報には、メタセシス重合触媒として、ルテニウムまたはオスミウムのホスフィン錯体およびアルキンからなる触媒組成物が記載され、該組成物をメタセシス重合に用いて樹脂(メタセシスポリマー)を製造すること、電気または電子部品のための封入樹脂用に該組成物を使用することなどが開示されている。さらにまた、特開平 10-147634 号公報には、メタセシス重合触媒として、ルテニウムまたはオスミウムのホスフィン錯体およびヒドロキシル基含有アルキンからなる触媒組成物が記載され、該組成物をメタセシスポリマーの製造に用いること、電気または電子部品のための封入樹脂用に該組成物を使用することなどが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭 62-52987 号公報や特開昭 62-105610 号公報に記載されるようなモリブデン系またはタングステン系のメタセシス触媒を用いる方法においては、低圧の RIM 法により後硬化反応を施すことなく一挙にプリント配線基板や電気・電子部品の樹脂封止体を得られるという利点はあるものの、メタセシス触媒が空気中の水分や酸素で失活し易いという問題があった。また、共触媒であるハロゲン化アルキルアルミニウムなどに由来するハロゲンが樹脂中に比較的多量に含まれるために、銅箔やリード線等の金属部分の腐食が起こり易い、イオンマイグレーションによる絶縁不良が起こり易いなどという問題点もあった。一方、前記特開平 10-147633 号公報や特開平 10-147634 号公報に記載されるようなルテニウムまたはオスミウムのホスフィン錯体は、水分や酸素のような触媒失活成分に対して比較的安定である利点はあるものの、触媒の活性が低いので、成形体を得るためには予備硬化反応と後硬化反応とを施す必要があるという工程の煩雑さがあった。本発明の目的は、ハロゲン含有量が著しく少ないプリント配線基板用絶縁基板、およびこうしたプリント配線基板用絶縁基板を高い生産性で製造する方法を提供することである。

【0006】

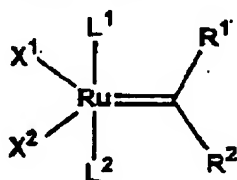
【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定のルテニウム錯体が触媒として極めて高活性であり、これを用いて成形型内で開環重合および成形を同時に行えば、後硬化反応を施すことなく絶縁基板が得られ、また、得られた絶縁基板中のハロゲン含量を著しく小さくすることを見出して、本発明を完成させるに至った。かくして、本発明によれば、(1)ノルボルネン系モノマーとルテニウムにヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体とを少なくとも含有する反応原液を成形型内に入れて塊状重合させることを特徴とするプリント配線基板用絶縁基板の製造方法、(2)前記絶縁基板のハロゲン含有量が 100 ppm 以下であることを特徴とする上

記(1)記載のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法、(3)前記絶縁基板が、電子素子を収納するための凹部を有する上記(1)または(2)記載のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法、(4)電子素子が内部に配設してある成形型内に、前記反応原液を入れて塊状重合させることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法、および、(5)ポリノルボルネン系樹脂からなり、ハロゲン含有量が100ppm以下であるプリント配線基板用絶縁基板、が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本発明に係るプリント配線基板用絶縁基板は、ノルボルネン系モノマーと特定のメタセシス重合触媒とを少なくとも含有する反応原液を型内に入れて塊状重合することにより製造される。

(ノルボルネン系モノマー) 本発明で使用可能なノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環構造を有するモノマーで、置換および未置換の二環以上の多環モノマーである。その具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、塩素化ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、クロロメチルノルボルネン、トリメチルシリルノルボルネン、フェニルノルボルネン、シアノノルボルネン、ジシアノノルボルネン、メトキシカルボニルノルボルネン、ピリジルノルボルネン、ナデック酸無水物、ナデック酸イミドなどの二環ノルボルネン類；ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンやそのアルキル、アルケニル、アルキリデン、アリール置換体などの三環ノルボルネン類；ジメタノヘキサヒドロ*30



a

【0011】(式aおよび式bのR¹ およびR² は、互いに独立に水素、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、けい素原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。X¹ およびX² は互いに独立な任意のアニオン性配位子を示す。L¹ はヘテロ原子含有カルベン化合物を示し、L² はヘテロ原子含有カルベン化合物または任意の中性の電子供与性化合物を示すR¹、R²、X¹、X²、L¹ およびL² のうちの2個、3個、4個、5個または6個は、互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。)

本発明において、ヘテロ原子とは、周期律表第15族ま

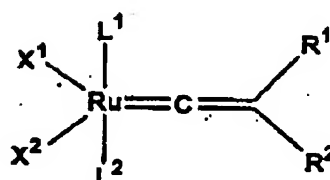
*ナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレンやそのアルキル、アルケニル、アルキリデン、アリール置換体などの四環ノルボルネン類；トリシクロペンタジエンなどの五環ノルボルネン類、ヘキサシクロヘプタデセンなどの六環ノルボルネン類；ジノルボルネン、二個のノルボルネン環を炭化水素鎖またはエステル基などで結合した化合物；これらのアルキル、アリール置換体などのノルボルネン環を含む化合物などが挙げられる。

【0008】前記ノルボルネン系モノマーは単独でも二種以上を使用してもよいが、二種以上の使用が好ましい。二種以上使用する場合には、熱可塑性樹脂となる1つの二重結合を有するモノマーと、熱硬化性樹脂となる複数の二重結合を有するモノマーとを適宜組合せると、種々の物性を有する樹脂を入手することができる。また、二種以上のモノマーを併用すると、凝固点温度が高いモノマーでも、単独のモノマーを使用する場合と比較して凝固点降下により液状として取扱えるという利点がある。また、上記ノルボルネン系モノマー50重量%以上と、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンまたは置換基を有する単環シクロオレフィンの誘導体とを共重合する態様であってもよい。

【0009】(メタセシス重合触媒) 本発明において使用される触媒は、ルテニウムにヘテロ原子含有カルベン化合物が少なくとも1つ配位してなる錯体であれば特に限定されないが、通常、下記化学式1の式aまたは式bで表わされるルテニウムカルベン錯体である。

【0010】

【化1】



b

たは第16族の原子のことで、具体的には、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ヒ素原子、セレン原子などを挙げることができる。なかでも窒素原子、酸素原子、リン原子または硫黄原子が安定なカルベン化合物を得るためには好ましく、窒素原子が特に好ましい。

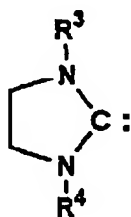
【0012】カルベン化合物とは、メチレン遊離基を有する化合物の総称で、(>C:)で表わされるような電荷のない2価の炭素原子を持つ化合物のことである。一般的にカルベン化合物は、反応中に生じる不安定な中間体として存在するが、ヘテロ原子を有することにより比較的安定な化合物として単離することができる。

【0013】ヘテロ原子含有カルベン化合物の例として

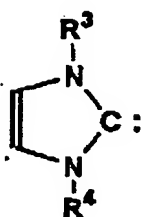
は、下記化学式2の式cまたは式dで示される化合物が挙げられる。

【0014】

【化2】



c



d

【0015】(上記式cおよび式dのR³、R⁴は互いに独立な水素、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子またはけい素原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

前記式cの具体例としては、1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラメチルイミダゾリジン-2-イリデンなどが挙げられる。

【0016】前記式dの具体例としては、1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジフェニル-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラメチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラフェニル-4-イミダゾリジン-2-イリデンなどが挙げられる。

【0017】また、前記式cおよび式dで示される化合物のほかに、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチアゾール-2-イリデ

ンなども本発明にかかるヘテロ原子含有カルベン化合物の例として挙げることができる。

【0018】特に好ましいヘテロ原子含有カルベン化合物としては、カルベンに隣接するヘテロ原子が嵩高い置換基を有する飽和環状化合物が挙げられ、その具体例としては、1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジアダマンチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデンなどが挙げられる。

【0019】前記式aおよび式bのアニオン(陰イオン)性配位子、X¹およびX²は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、要素原子などのハロゲン原子、水素、アセチルアセトナト基、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、置換アリル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルキルまたはアリールスルフォネート基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基などを挙げることができる。好ましくはハロゲン原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0020】また、前記式aおよび式bのL²に関する中性の電子供与性化合物としては、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。その具体例としては、酸素、水、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、ホスフィナイト類、ホスファイト類、スチビン類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、芳香族化合物、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。好ましくはホスフィン類であり、特にトリアルキルホスフィンやトリアリールホスフィンなどが好ましい。

【0021】前記式aおよび式bのR¹およびR²としては、水素；炭素数1~20のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル

基またはアルキルスルフィニル基；炭素数 2～20 のアルケニル基、アルキニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、またはアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【0022】前記式 a で表わされる錯体化合物としては、例えば、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリフェニルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (トリフェニルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム錯体化合物；ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリドなどの 2 つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム錯体化合物などが挙げられる。

【0023】前記式 b で表わされる錯体化合物としては、例えば、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-

ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物 1 つと中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム錯体化合物；ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物 2 つが配位したルテニウム錯体化合物などが挙げられる。

【0024】さらに、前記式 a または式 b で表わされる錯体化合物を、ジ-μ-クロロビス[(p-シメン)クロロルテニウム]、ジ-μ-クロロビス[(p-シメン)クロロオスミウム]、ジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ロジウムダイマーなどの複核金属錯体と反応させて得られる、複核ルテニウム-カルベン錯体化合物も挙げることができる。かかる触媒の使用量、すなわちノルボルネン系モノマーに対する触媒の比は、触媒中の金属ルテニウム対ノルボルネン系モノマーのモル比として、通常 1:2, 0.00~2, 0.00, 0.00、好ましくは 1:5, 0.00~1, 0.00, 0.00、より好ましくは 1:10, 0.00~1:500, 0.00 である。

【0025】触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素などの溶媒を使用することができる。

これらの中では、工業的に汎用であるシクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロホルムなどが好ましい。

【0026】(絶縁基板およびプリント配線基板の製造)本発明のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法は、前記ノルボルネン系モノマーの開環重合および成形を同時に行って一挙に絶縁基板を形成させるものである。こうして絶縁基板を得た後、その上に導電体回路を形成してプリント配線基板を作成することができる。本発明の絶縁基板の厚さは、通常、0.1~10.0mm、好ましくは0.5~5.0mmである。絶縁基板の厚さが過度に薄いと電子素子を埋め込む場合に強度が小さくなるおそれがあり、逆に、過度に厚いと小型のプリント配線基板が得られにくくなる。一方、絶縁基板の平面面積の大きさは特に限定されず、例えば8面、12面の単位分の大きさの金型を使用して重合し、重合後に単位面積に切断することができる。本発明の絶縁基板を構成するポリノルボルネン系樹脂の重合方法は、前記のノルボルネン系モノマーをメタセシス重合させる方法である。特にレジントランスファーモールドディング(RTM)法や反応射出成形(RIM)法により、ノルボルネン系モノマーを型内において塊状で開環重合する方法が有用である。型は所定形状の成形物を得るために使用する。これらの方法は、実質的に塊状であればよく、少量の不活性溶剤が存在していてもよい。かかる塊状重合においては、モノマーや触媒を含有する反応液または触媒液を混合して反応原液とし、直ちに重合反応させるための装置として、従来からRTM機やRIM機として公知の成形機を使用することができる。

【0027】RTM機は、一般的にモノマー配合液タンク、触媒配合液タンク、計量ポンプ、ミキサーなどからなる。計量ポンプにより、モノマー配合液と触媒配合液を容量比1000:1~10:1でミキサーに送り込んで反応原液とし、次いで所定温度に加熱した型内に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形することができる。RTM機を用いた好ましい成形法は、ノルボルネン系モノマーを含有するモノマー配合液と、ルテニウムにヘテロ原子含有カルベン化合物が少なくとも1つ配位してなる錯体触媒を少量の溶媒に溶解させた触媒配合液とを用意し、これらを混合して成形する方法である。

【0028】RIM機は、二種類以上の配合液をミキシングヘッドに送り込み衝突エネルギーによって混合して反応原液を調製し、次いで高温の成形型内に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得る機械である。RIM機を用いた好ましい成形法は、ノルボルネン系モノマーを二つの部分に分け、三液目にルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体触媒を少量の溶媒に溶解させた液を使用し、これらの三液を衝突混合して反応原液を調製するとともに成形する方法である。

【0029】本発明方法では、通常、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成形型を用い、それらの空隙部(キャビティー)にモノマーおよび触媒溶液からなる反応原液を注入して塊状重合を行なう。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作成される。成形型の形状、材質、大きさには、特に制限はない。低粘度の反応原液を用い、比較的低温低压で成形できるため、金属製の金型だけではなく、各種合成樹脂、低融点合金など種々の材料で作成されたものが使用できる。

【0030】前記のキャビティー内へ供給する前の反応原液の温度は、好ましくは20~80℃である。反応原液の粘度は、例えば30℃において、通常、2~1000mPa・s、好ましくは、5~300mPa・sである。反応原液をキャビティー内に充填する際の充填圧力(射出圧)は、通常0.01~10MPa、好ましくは0.02~5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われない傾向にあり、充填圧が高すぎると、成形型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。成形温度は、通常、室温以上、好ましくは40~200℃、特に好ましくは50~130℃である。型締圧力は通常0.01~10MPaの範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒~20分、好ましくは5分以内である。

【0031】前記したRTM機またはRIM機などで混合した反応原液を、成形型の空隙部に注入すると、即座に塊状重合反応を開始し、硬化する。重合反応は発熱反応であり、硬化時間(キュア時間)が長くなるにつれて、成形型内の成形品の温度は徐々に低下していく。塊状重合させて得られた成形品は、通常、コア型に付着させた状態で成形型を開いて成形体を脱型することができる。成形品のコア型への付着は、成形型温度を高くする程、あるいはキュア時間を長くする程、コア型に付着する可能性が高くなる性質を利用して調節する。キュア時間が短い場合には、成形型を開けると、成形品はキャビティー型に付着して残る。キュア時間が長くなると、成形品は、冷却されて収縮するため、コア型に付着するようになる。しかし、コア型に付着させても、キュア時間があまり長すぎると成形品の冷却による収縮がかなりの程度まで進むため、過度に成形体が冷却しない状態で、エアーエジェクターまたは成形型に設けた脱型装置により脱型すればよい。

【0032】プリント配線基板を製造するには、上記方法により平板状のポリノルボルネン系樹脂の絶縁基板を形成した後、絶縁基板の上に、例えばスパッタなどの乾式メッキや電解メッキ、無電解メッキなどの湿式メッキによって導電体層を形成させる。導電体回路は、例えば、上記メッキを全面に行った後にエッチングレジストを形成し、不要個所のメッキをエッチング除去すること

によって形成することができる。また、メッキレジスト膜を形成した後、所定のレジストパターンを形成し、レジストで覆われていない部分にのみ無電解メッキを行うことによって形成できる。さらに、無電解メッキを全面に行い、メッキレジストを形成した後、レジストで覆われていない部分を無電解メッキを行い、メッキレジストを除き、メッキレジストで覆われていた部分の無電解メッキ層をエッチング除去することによって形成することができる。導電体回路の厚さは、配線幅/配線間隔が50 μm /50 μm 程度の微細さの場合には、15 μm 以下の厚さが望ましい。

【0033】無電解メッキには、銅、ニッケル、スズなどの無電解メッキが使用される。一般的な還元剤として、無電解銅メッキ液に対しホルムアルデヒド、無電解ニッケルメッキ液に対し次亜リン酸イオンやヒドラジンなどが選択される。電解メッキの場合は、銅、はんだ、ニッケル、ロジウム、金などの金属を用いることができる。導電体回路を形成する方法は上記に限定されるものではなく、絶縁基板の上にマスクを載せて金属を真空蒸着する方法、金属粉を溶射する方法、銅箔などを接着させた後エッチングする方法などが使用できる。また、このようにして得られる基板を積層して必要な個所にマイクロドリルでスルーホールをあけ、ホール内壁に金属メッキを施して各層間を導電化したり、あるいは積層する前にバイアホールをあけて金属粉末を詰めた状態で積層して各層間を導電化することも可能である。

【0034】本発明のプリント配線基板用絶縁基板の製造方法は、メタセシス触媒が空気中の水分や酸素による失活を起こしにくいので高い生産性を安定に長期にわたって維持することができる。これにより、液状原料から一挙に絶縁基板を安定して生産性よく製造することができる。また、本発明による絶縁基板の製造方法はハロゲン含有しない、またはごく微量しか含有しない重合主副原料を用いて重合しているので、絶縁基板のハロゲン含有量が、通常、100 ppm以下、好ましくは50 ppm以下と少ない。そのため、本発明により得られるプリント配線基板用絶縁基板は、銅箔やリード線などの金属部分の腐食が起こりにくく、また、イオンマイグレーションによる絶縁不良が起こりにくく、極めて高性能な電気・電子部品を形成することができる。更に、本発明方法による絶縁基板は、誘電率も、通常、3以下と十分に小さくなるので、高周波に対応した絶縁基板として有用である。

【0035】本発明のプリント配線基板用絶縁基板の製造法は、さらに半導体、抵抗、コンデンサなどの電子素子を装着させたチップを製造する場合に一層有利となる。すなわち、成形型の天上部内側などに膨出部を設けた成形型を使用してノルボルネン系モノマーを重合して絶縁基板を作成することにより、絶縁基板となる成形品の上層部に電子素子を収納するための凹部が形成できる

ので、従来のような、成形品を脱型してから凹部を掘削する工程が不要となり、生産性が高い。また、成形型内に、電子素子を予め配設してからノルボルネン系モノマーおよび触媒溶液を注入して塊状重合することにより一挙に電子素子を備えたプリント配線用絶縁基板を製造することもできる。そのため、従来のような、絶縁基板の凹部に電子素子を収納してから樹脂で封止する工程を省くことも可能となり、生産性および製造コストの面で極めて有利である。加えて、このように凹部の作成工程が省略できると、プリント配線基板の一定の小型化も可能になる。

【0036】

【実施例】実施例1

100 mlの反応容器に、ベンジリデン（1，3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリドを5.1 mg（樹脂量全体に対してハロゲン濃度7 ppm）と攪拌子を入れ、トルエン0.3 mlを加え、マグネチックスターラーで攪拌してルテニウム触媒を溶解させた。これに、ジシクロペンタジエン（10%のシクロペンタジエン3量体を含む）を60 ml加え攪拌し、温度を100℃に保った金型内に圧送した。2分間重合した後金型を開き、スルーホールつきの長さ100 mm、幅100 mm、厚さ1.8 mmの成形板（絶縁基板）を得た。次に、この成形板の上下面およびスルーホール内部表面に、フェノール樹脂50重量部、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体50重量部、塩化パラジウム1重量部およびブチルセロソルブ250重量部からなる接着剤を厚さ0.05 mmになるように塗布し、加熱後所要部分をメッキレジスト印刷、無電解メッキしてプリント配線基板を作成した。得られた絶縁基板の誘電率（1 MHz、JIS C 6481）は2.8であった。また、原子吸光分析によって測定した塩素含有量は7.0 ppmであった。

【0037】実施例2

金型として、長さ300 mm、幅300 mm、厚さ1.6 mmの長方形のキャビティを有し、長さ方向および幅方向ともに30 mm間隔で幅1 mmの碁盤目模様の格子線がキャビティ内部の天上全面で内側に0.3 mm膨出し、かつ、各碁盤目の中央に長さ1 mm、幅1 mmの四角柱が内向きに1 mm膨出して設けられた金型を用いた。金型の温度は90℃とした。その他は実施例1と同様に行ってプリント配線基板を得た。絶縁基板は、長さ300 mm、幅300 mm、厚さ1.6 mmの平板上面に縦30 mm、横30 mm間隔の碁盤目があり、各目の中央部に長さ1 mm、幅1 mm、高さ1 mmの凹部を有する形状であった。絶縁基板の誘電率は2.7、塩素含有量は6.8 ppmであった。

【0038】

【発明の効果】本発明により、ノルボルネン系モノマー

を用いて安定して触媒活性が高いメタセシス重合を行
い、液状原料からハロゲン含有量の少ない絶縁基板を一*

* 準に製造することを特徴とするプリント配線基板の製造
方法が提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

// B 2 9 K 45:00

B 2 9 K 45:00

B 2 9 L 31:34

B 2 9 L 31:34

(72)発明者 菅原 智雄

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内※

※ F ターム(参考) 4F206 AA12 AH37 JA01 JB12

4J032 CA34 CA38 CB01 CC07 CD02

CE05 CE06 CE22 CG07